

# Reference (9)

WPI Acc No: 1993-261298/199333

Mouldable multilayered sheet for food containers - has surface layer(s) of thermoplastic resin with specified elastic modulus, and specified ratio of vicat softening pt. of outer and other layers

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5177777	A	19930720	JP 91358188	A	19911227	199333 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91358188 A 19911227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5177777	A		21	B32B-027/08	

Abstract (Basic): JP 5177777 A

Sheet comprises surface layer(s) of thermoplastic resin (A) having an elastic modulus = 50-300 kg/mm<sup>2</sup>; and layer(s) of thermoplastic resin (B) of VA/VB = 0.8-2.0, where VA = a Vicat softening pt. in deg.C for (A) and VB = a Vicat softening pt. in deg. C for (B), a thickness ratio of the surface layer(s)/the total sheet = 2-50% and a thermal shrinkage stress = up to 2.0 kg/cm<sup>2</sup>.

(A) is e.g., polystyrene resin or its compsn. for providing high mouldability, styrene/acrylonitrile copolymer, styrene/(meth)acrylate ester copolymer, acrylic resin, polycarbonate, polyester resin or polypropylene for providing high oil resistance or styrene/(meth)acrylic acid copolymer, or styrene/maleic anhydride copolymer for providing high resistance. (B) is e.g., styrene (co)polymer, alpha-methyl-styrene polymer, polymer of styrene substituted its ring with an alkyl or copolymer contg. at least 50 wt.% styrene and up to 50 wt.% comonomer(s).

USE/ADVANTAGE - The sheet is rigid and can be high speed vacuum or pressure moulded with good deep drawing workability. It is used for containers for packing foods.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A18; A32; A92; P73; Q34

International Patent Class (Main): B32B-027/08

International Patent Class (Additional): B29C-051/14; B29L-009-00;

B65D-065/40

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-177777

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/08		7258-4F		
B 2 9 C 51/14		7421-4F		
B 3 2 B 27/00		H 7717-4F		
B 6 5 D 65/40		E 9028-3E		
// B 2 9 L 9:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 21 頁)

(21)出願番号	特願平3-358168	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成3年(1991)12月27日	(72)発明者	新井 宏幸 三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内
		(73)発明者	吉村 功 三重県鈴鹿市平田中町1番1号 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 清水 猛 (外1名)

(54)【発明の名称】 低温高速成形性多層シート及び成形容器

(57)【要約】

【目的】 深絞り性、低温高速成形性等の成形性に優れ、剛性の高い、種々の成形方法で成形可能な成形用シートを提供する。

【構成】 2層以上の熱可塑性樹脂よりなる多層シートであり、少なくとも1表層を形成する樹脂の引張弾性率が50～300kg/mm<sup>2</sup>で、且つ該表層厚みが2～50%であり、該表層を形成する樹脂と隣接する樹脂とのVSPが0.8～2である、シート全層のORSが2kg/cm<sup>2</sup>未満の多層シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層と、隣接する他の少なくとも1層とを有する2層以上の熱可塑性樹脂よりなる多層シートにおいて、

(イ) 該表層を形成する熱可塑性樹脂 (A) の弾性率が  $50 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$  で、

(ロ) 該樹脂 (A) のビカット軟化点 ( $V_a$ ℃) と隣接する該他層を構成する熱可塑性樹脂 (B) のビカット軟化点 ( $V_b$ ℃) とがその比 ( $V_a/V_b$ ) で、0.8～2.0の範囲にある樹脂よりなり、

(ハ) 該表層の厚み比率が全層に対し2～50%であり、かつ

(ニ) 該シートの熱収縮応力が  $2.0 \text{ kg/cm}^2$  未満であることを特徴とする、多層シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形性、中でも低温高速成形性、深絞り成形性の改良された剛性の高い、主に真空成形、圧空成形、プラグ成形法、折り曲げ成形法はこれらの組合せにより成形された食品をはじめその他種々の包装容器、その他各種ケースなどに利用される熱可塑性樹脂製の多層シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、圧空成形法、真空成形法、プラグアシスト成形法及びこれらを組合せた方法により2次成形され、主に食品包装容器等へ利用されているプラスチックシートとして、硬質塩化ビニル (PVC) シート、ハインパクトポリスチレン (HIPS) シート、発泡ポリスチレンシート (PSP)、ポリプロピレンシート、ポリスチレン延伸シートなどが一般に知られている。このうち、透明性が要求される分野には、PVCシートやポリスチレン延伸シートが使用されている。ポリスチレン延伸シートは、透明性、剛性に優れるものの、PVCシートと比較して延伸シートであるため、成形性に難がある。例えば、ポリスチレン延伸シートは、深絞り成形性が劣り、また比較的高温で長時間の加熱を必要とし、さらに熱板接触式圧空成形法以外の方法では、一般に成形が困難なものである。更に、PVCシートに比べ強度が弱いものである。

【0003】 一方、PVCシート (一般に可塑性を5～20重量%程度含む) は、成形性が優れ、深絞り成形が可能であり、熱板接触式圧空成形法以外にも、輻射加熱式の圧空成形法、真空成形法、プラグアシスト成形法など種々の方法で成形が可能である。しかし、硬質PVCシートは、可塑性の衛生上、品質上の問題に加え、燃焼時に発生する塩素系ガスによる公害上の問題があり、PVCシートに替わるシートが求められている。

【0004】 以上の問題点を解決するため、例えば、ポリスチレン延伸シートにポリオレフィン系の樹脂を積層して深絞り成形性、型再現性を改良する方法が提案され

ている。例えば、特開昭49-18976号公報には、汎用ポリスチレン (GPPS) 延伸シートに無延伸ポリプロピレンシートを接着剤を介してドララミネートした複合シートが、また、特開昭55-114458号公報には、共押出法、ドララミネーション法等によってGPPS層に接着層を介して低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン層を積層した後、延伸した複合延伸シートが記載されている。しかし、これら方法においては、延伸シートのために、成形性の改良に限

10 界があり、またオレフィン系樹脂を表層に配しているため、透明性、剛性が劣るものである。

【0005】 また、特昭51-5862号公報には、スチレン系炭化水素60～90重量%を含有するスチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SBBCC) に少量の動・食用油の硬化油を含む組成物よりなる成形用無延伸シートの記載がある。このものは、深絞り成形は可能であるが、白濁が生じ易く透明性も十分でない。また、SBBCC単体シートのために、剛性が劣り、またポリスチレン延伸シートより耐油性が劣る欠点もある。

20 【0006】 また、特公3-67016号公報には、ポリスチレンとSBBCCとの組成物よりなる延伸シートにおいて、その熱収縮応力とブタジエン濃度をコントロールすることで、スチレン系樹脂延伸シートの成形性 (深絞り性) 等を解決する方法が記載されている。しかしながら、このものは、シートの強度が低下する傾向にあり、また延伸条件が制限されるため生産性が悪い傾向にある。

30 【0007】 また、特開平2-120044号公報、特開平2-185438号公報、特開平3-99846号公報には、成形サイクル、深絞り性、成形条件範囲等が改良されたスチレン系樹脂による多層延伸シートが提案されており、これらのシートは、ポリスチレン延伸シートよりは成形性が改良されているものの、PVCシートのレベルをクリアしているとは言えない。更に、上述の成形方法が限定される問題に対しては十分な解決がなされていない。

【0008】 また、最近、PVCシートに代わる新たなクリーンな素材からなるシートとして非晶性ポリエステルシートが目ざされている。これは、ポリエステルを構成する酸成分またはアルコール成分を共重合させ、非晶化せしめた樹脂や、押出し後、急冷によりその結晶化度を押さえたシートを原料としたものである。

40 【0009】 しかしこのものは、一般に加工性が悪く、特に急冷により結晶化度を押さえたシートは、2次成形の加熱時に、場合によっては結晶化が進行することもあり、その条件コントロールは難しいものである。また、これらは軟化点が低いため耐熱性が不足し、変形、ブロッキングが起こり易く、またスチレン系樹脂延伸シート、PVCシートに比べ、剛性が劣るため肉厚のシート、成形品にする必要があり、更に樹脂そのものが高い

ためコストアップにつながるものである。このように、現在の技術では、衛生、環境上の問題が少なく、且つ成形性（深絞り性、低温高速成形性）に優れ、剛性のある透明シートは得られ難いのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 以上のような状況の中、本発明は、真空成形、圧空成形、プラグ成形、折り曲げ成形法またはこれらの組合せなど種々の方法で成形が可能で、且つ低温高速成形性、深絞り性などに優れた高剛性の多層シートを提供することを目的になされたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記目標を達成するため、本発明では、少なくとも1表層と、隣接する他の少なくとも1層とを有する2層以上の熱可塑性樹脂よりなる多層シートにおいて、(イ)該表層を形成する熱可塑性樹脂(A)の弾性率が $50 \sim 300 \text{ kg/mm}^2$ で、(ロ)該樹脂(A)のピカット軟化点( $V_a$ )と隣接する該他層を構成する熱可塑性樹脂(B)のピカット軟化点( $V_b$ )とがその比( $V_a/V_b$ )で0.8～2.0の範囲にある樹脂よりなり、(ハ)該表層の厚み比率が全層に対し2～50%であり、かつ(ニ)該シートの熱収縮応力が $2.0 \text{ kg/cm}^2$ 未満であることを特徴とする、多層シートを採用した。

【0012】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、具体的に少なくとも1つの表層を形成する熱可塑性樹脂

(A) (以下、a層と記す)及び、該層と隣接する他層を構成する熱可塑性樹脂

(B) (以下、b層と記す)に用いられる樹脂は、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂及びこれらの共重合体などが挙げられる。またこれら熱可塑性樹脂にスチレン系単量体と、ブタジエン、またはイソプレン等の共役ジエン構造を有する単量体との共重合体、該共役ジエン由来の二重結合を水添した樹脂や、これらをカルボニル基含有単量体でモデファイした樹脂 (以下、これらを総括してSBB Cという)などを混合してもよい。これら樹脂は1種用いても良く、同種、又は異種樹脂を2種以上を自由に組み合わせ用いてもよい。

【0013】 本発明のa層、b層は、これら樹脂群から選ばれた任意のものを、後述するピカット軟化点、引張弾性率、熱収縮力等の条件を満たすように積層された多層シートであればよい。

【0014】 具体的に、スチレン系樹脂及びその共重合体とは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ -アルキル置換スチレン、核アルキル置換スチレン、核ハロゲン置換スチレン等より選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量体よりなる重合体、該スチレン系単量体のうちの

少なくとも1種を(2種以上の場合はその合計量で)、50重量%以上、好ましくは60重量%、より好ましくは70重量%以上含むこれら単量体と共重合可能な少なくとも1種の他の単量体(後述)との2元、3元または4元以上の共重合体、または更に少量(15重量%以下)のゴム成分をグラフ重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS:含透明性のもの)、又は、上記任意の少なくとも1種の単量体とブタジエン、イソプレン等の共役ジエンとのブロック共重合体である。これら重合体は目的に応じて1種用いても良いし2種以上を混合して用いても良い。

【0015】 具体的に、該スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、アクリル酸およびそのエステル類(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチルなどアルコール成分のアルキル基炭素数が $C_1 \sim C_{12}$ のもの)、メタアクリル酸およびそのエステル類(例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸ペンチルなど上記と同様のアルコール成分のもの)、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸およびこれらのモノエステル、ジエステル類、無水物及びこのイミド化合物(例えば、無水マレイン酸、マレイミドなど)、アクリロニトリル、または分子内で隣接するアクリル酸、メタアクリル酸またはこれらのエステル類)等の単量体単位、分子内脱水(または脱アルコール)反応により2次的に誘導される六員環無水物及びこのイミド化合物、ブタジエン、イソプレン等の共役二重結合を持つ共役ジエン類などが挙げられる。

【0016】 これらのうち、好ましくは、アクリル酸、又はメタアクリル酸と、これらのアルキル基炭素数が $C_1 \sim C_{12}$ のアルコール成分とのエステルである、より好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ のアルコールとのエステル、更に好ましくは $C_3 \sim C_8$ のアルコールとのエステルである。これらの単量体成分は1種用いても良いし、2種以上組み合わせても良い。又、アルコールの炭素数が $C_1$ の場合は、他の $C_2$ 以上のアルコール成分との3元以上の共重合体为好ましい。

【0017】 これらの単量体とスチレン系単量体との共重合形式は特に限定はないが、ランダム共重合体、またはスチレン系単量体と該共重合可能な単量体とのランダム共重合ブロックとスチレン系重合ホモブロック、または他のランダム共重合ブロックよりなるブロック共重合体、またはスチレン系単量体を主体とするブロックと該共重合可能なブロックとの共重合体、または共重合体の1部(分子内または末端基の少なくとも一方)に直鎖状、分岐状、または環状等の、 $C_4 \sim C_{22}$ のアルキル基、シクロアルキル基等の炭化水素を含む、共重合体などが好ましい。

【0018】これらの内、スチレン系単量体-該共重合可能な単量体のランダム共重合ブロックとスチレン系重合体ホモブロックよりなるブロック共重合体は、他のスチレン系樹脂との相溶性を高めることが可能で特に好ましい場合がある。また、上記共重合体の1部にC<sub>4</sub>～C<sub>22</sub>の上記炭化水素成分等の他成分を含む場合、樹脂の強度が向上し好ましい場合がある。これら炭化水素成分は、重合触媒の残査、連鎖移動剤の残査、オレフィン系単量体を重合時に加える。(必要により後で水素添加する)等の手法で導入できる。該重合触媒の残査としては、例えば公知のパーオキシサイド等の触媒として1官能のものまたはそれ以上の2、3、4、5官能などのものから少なくとも1つを任意に選ばれる。

【0019】多官能の触媒としては例えば、シクロヘキサン環を有した4官能のケタール構造のもの等がある。また、連鎖移動剤を追加しても良く、これらには、例えば、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどがある。

【0020】また共重合体中、第3成分、またはそれ以上の成分として共役ジエン類と共重合してもよく、また公知のゴム類を重合前、または後に添加することによりグラフト化または均一化、マトリックス取り込み、またはいわゆるサラミ構造化等の処法を取り入れたもの、または、層状に重合、または共重合したマール状の多層粒状物でも良く、これらハイインパクト処方を加えることにより好ましい場合もあり、これらも包括した共重合体またはその組成物とする。このうち、該多層粒状物の粒子径は平均して0.05～1.0μmの範囲のものが好ましい。また、サラミ構造化のものも小粒径、大粒径ともこの範囲が良い。

【0021】また、シートの強度を向上する上で、特に好ましくは上記共役ジエンを含むブロック共重合体や、透明ハイインパクト処方を加えたスチレン系樹脂を70重量%以下、より好ましくは50重量%以下、更に好ましくは30重量%以下をブレンドした、該スチレン系重合体との組成物である。

【0022】次に、本発明で用いるアクリル系樹脂及びその共重合体とは、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル(例えば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸ペンチルなどのアルキル基炭素数がC<sub>1</sub>～C<sub>15</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルコール成分とのエステル)、アクリル酸、アクリル酸エステル(例えば、上記のメタアクリル酸エステルと同様アルキル基炭素数がC<sub>1</sub>～C<sub>15</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のアルコール成分とのエステル)、アクリロニトリル等から選ばれる単量体、及び、分子内で隣接する(メタ)アクリル酸(エステル)の間での脱水、脱アルコール反応によって生じる環化無水物、更に、これらをアミン類、アンモニア等と反応させることで生じるイミド化物から選ばれる

少なくとも1種から成る重合体、及びこれら単量体の1種又は2種以上を合計で50重量%以上、好ましくは60重量%、より好ましくは70重量%以上含む共重合体である。

【0023】また前述のスチレン系樹脂と同様、共役ジエンとの共重合体、ハイインパクト処方を加えた樹脂、スチレン系樹脂と同様ランダム部とホモ部を含むブロック共重合体、アルキル基を含む共重合体、(メタ)アクリル酸エステルとスチレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体を主体とするそれぞれ少なくとも1種の樹脂が層状に配列したマール状の樹脂なども包括する。これらは、1種用いても2種以上を混合して用いても良い。これら単量体と共重合可能な単量体としては、上述したスチレン系単量体、フマル酸、マレイン酸等のモノまたはジカルボン酸、その無水物、更にイミド化した化合物などが挙げられる。これら共重合可能な単量体とアクリル系単量体との共重合形式は上述のスチレン系樹脂と同様特に制限はない。

【0024】また、スチレン系単量体、アクリル系単量体及びブタジエン等の他成分よりなる3元以上の共重合体において、スチレン系単量体、アクリル系単量体それぞれの単量体含有量は50重量%未満であって、上述のスチレン系樹脂、アクリル系樹脂のいずれにも該当しない場合であっても、これらスチレン系、アクリル系単量体の合計が50重量%以上含む共重合樹脂は、本発明の範囲に含まれるものとする。

【0025】この例としては、例えば、スチレン40重量%、メタクリル酸メチル30重量%、ブタジエン30重量%よりなる共重合体、スチレン45重量%、メタクリル酸メチル45重量%、無水マレイン酸15重量%よりなる共重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】また、ポリエステル系樹脂としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸等の少なくとも1種のジカルボン酸成分と、例えばエチレングリコール、アルキレングリコール類、シクロアルキレングリコール類等の少なくとも1種のグリコール成分又はオキシ酸を共重合成分として含む共重合体であり、一般には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどが知られているが、本発明では、酸成分又は/及びグリコール成分を共重合し、結晶化スピードを低下したもので、または結晶化度を抑えた又は非晶化させたポリエステルがより好ましい。

【0027】特に好ましくは、酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコールとシクロヘキサジメチルアルコールとを主体とする共重合体である。また、ポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族ポリエーテルを共重合したものを含んでも良い。これは1種用いてもよいし、2種以上をブレンドし

ても良い。

【0028】また、ポリフェニレンエーテル系樹脂(PPE)とは、1, 4-フェニレンエーテルの繰り返し構造を主骨格として持つ樹脂を言い、具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等公知の樹脂が挙げられ、特に好ましくは、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルを主体構造とするPPEである。また、例えば、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテル)ユニットなど公知の他のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでも構わないし、2, 3, 6-トリメチルフェノール等の3置換フェノールを一部に含有する共重合体でも良い。更に分子末端を縮合し、安定化処方を加えた方が好ましい場合もある。

【0029】この安定化処方には、例えば、特開平1-172451号公報、特開平2-276823号公報等に記載されている方法が挙げられる。この他、上記骨格を主骨格とする公知の安定化処方を加えたPPEでも良い。これは1主用いてもよいし2主以上をブレンドしても良い。これらPPEは上述のスチレン系重合体や、スチレン変性ポリプロピレン等とブレンドして用いられるのが一般的であり、また流動性、成形性を改良する観点から好ましい。また、ブレンドによって、任意の耐熱性を持たせられる利点もある。

【0030】また、ポリカーボネート系樹脂とは、芳香族ジヒドロキシ化合物より公知のエステル交換法、ホスゲン反応、ソルベント法などの方法で合成したものである。芳香族ジヒドロキシ化合物として、好ましくは、芳香族ジヒドロキシ化合物として、2, 2'-(4, 4'-ビスヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を用いたものである。また、ヒドロキシ化合物とジオール類、二塩基酸、ジアミン等その他、とを共重合させたものでも良い。これは1種用いてもよいし、2種以上をブレンドしても良い。

【0031】ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等及びこれらの公知の共重合体等が挙げられるが、ポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。ポリプロピレン系樹脂とは、ポリプロピレンホモ重合体、プロピレンとエチレンやC<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>の $\alpha$ -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体、または不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、スチレン等を共重合し、変性した樹脂などが挙げられる。

【0032】本発明においては、a層及び隣接するb層には、後述の条件内で、上述の樹脂を単独、または任意に2種以上を組み合わせて用いることができる。また、

a、b各層が、同一の樹脂で分子量の異なるものや、共重合組成比の異なるもの、ブレンド組成比の異なるものを用いてシートを成膜しても良い。同一層に2種以上の樹脂を混合して用いる場合、透明性の悪化がないように樹脂を選定するのが一般的であり、好ましいが、要求によっては、不透明なシートや、真珠光沢のあるシート(例えばスチレン系樹脂類とアクリル系樹脂類とのブレンドなど)も樹脂の組み合わせによって可能であり、この場合も本発明の範囲内である。また、透明性を要求するシートにおいて、成膜性、2次成形時に発生するスクラップのリサイクル性を考慮した場合、a、b各層の樹脂は透明性を悪化させない組み合わせにするのが好ましい。

【0033】また、本発明の低温高速成形性多層シートを構成するa、b各層、後述の回収層等には、本発明の特性を損なわない範囲で第2成分またはそれ以上の成分として、透明ハイインパクトのゴム成分、前述のSBB C、及びそれらの水添物または、公知のモディファイ樹脂で、スチレン系成分が50重量%未満のもの、各種相溶化剤(例えば、スチレン-メタクリル酸メチル、ポリブチレンテレフタレート-スチレン、(変性)ポリオレフィン-スチレン等のグラフトまたはブロック共重合体等)または各種公知の改質材等、石油樹脂(含水系添加物)、ポリアミド等の改質樹脂(前者)、シリコーン樹脂、架橋粒状シリコーン樹脂などの樹脂や、公知の滑剤、帯電防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、防曇剤、可塑剤、ミネラルオイル、オリゴマー、脂肪族エステル等、必要によっては着色剤等、公知の添加剤(後者)を加えても良い。

【0034】これらの添加量は、混合して用いてもよく、a、b各層を構成する樹脂に対して、前者の改質材は、好ましくは50重量%未満、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。後者の添加剤は、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

【0035】これらのうち、a相を構成する樹脂として好ましいものは；

1. 成形性を付与する観点からは、スチレン系樹脂及びその組成物。
2. 耐油性を付与する観点からは、スチレン-アクリロニトリル系共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン等及びその組成物。
3. 耐熱性を付与する観点からは、スチレン系-(メタ)アクリル酸系共重合体、スチレン系-無水マレイン酸共重合体等の耐熱性スチレン系樹脂、PPE系樹脂及びそのポリスチレン、その他の樹脂との組成物。(メタ)アクリル酸エステル系-(メタ)アクリル酸-(ス

チレン系)共重合体。(メタ)アクリル酸エステル系-無水マレイン酸等の耐熱性アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ-4-メチレン-1-ペンテン、ポリプロピレン等及びその組成物。4. 高弾性率を付与する観点からは、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、PPE系樹脂等及びその組成物。などである。

【0036】また、b層をい構成する樹脂として好ましいものは、成形性を付与する観点からは、スチレン系樹脂やその組成物や、スチレン系単量体を含むアクリル系樹脂等である。

【0037】これらのうち、好ましい樹脂の組み合わせの一例として、a層にスチレン系樹脂とSBBC組成物を用い、b層としてa層とは異なるスチレン系樹脂とSBBCとの組成物の組み合わせ；または、同様のa層と、SBBCからなるb層との組み合わせなどスチレン系樹脂同士との組み合わせ；またはa層にポリカーボネートまたはポリエステル、b層にSBBC又は、SBBCとスチレン系樹脂との組成物との組み合わせ；a層に非晶性共重合ポリエステル、b層にスチレン-(メタ)アクリル酸エステル(アルコールがC<sub>2</sub>〜C<sub>12</sub>)系共重合体との組み合わせ；a層にPPEとスチレン系樹脂とのブレンド物、b層にスチレン系樹脂を主体とする組合せ；a層にスチレン-アクリロニトリル共重合体、b層にスチレン-(メタ)アクリル酸エステル(アルコールがC<sub>2</sub>〜C<sub>12</sub>)系共重合体との組合せ；a層にアクリル系樹脂、b層にスチレン系-アクリル系共重合体又は更に共役ジエンを共重合した樹脂などアクリル系樹脂やスチレン系樹脂を主体とする組み合わせなどであるが、これらに限定するものではない。

【0038】また、本発明においては、a層を構成する樹脂(A：ピカット軟化点V a℃)と、これに隣接するb層を構成する樹脂(B：ピカット軟化点V b℃)とのピカット軟化点(ASTM D-1525に準拠、荷重1Kg、昇温速度2℃/分。以下、VSPと記す)の比(V a/V b)が0.8〜2になるように選定することが重要である。

【0039】この比が0.8未満の場合、2次成形に必要な加熱条件ではa層が加熱過多となり、表面の荒れが発生し好ましくない。特に、熱板接触加熱成形の場合、シートが熱板表面に粘着し、成形品の不良、熱板の汚れが発生しやすい。また、3層以上のシートの場合、内層であるb層樹脂に耐熱性の高い、高VSP樹脂を用いても、成形品での実用耐熱性改良にはさほど効果がなく、耐熱性を付与する観点からは、表層に高VSP樹脂を用いる方が効果的である。

【0040】また、上記のVSP比が2を越えた場合、2次成形における加熱時にVSPの低いb層を過剰加熱することになるため、a、b各層の粘度差が大きくなり、この結果、成形時の各層の流動挙動が異なり、偏肉の多い成形品しか得られず、また場合によっては、b層

が発泡することもあり好ましくない。特に、輻射加熱式成形機を用いた場合、加熱時に生じるシートの弛みが大きくなり、偏肉を増加させる傾向にある。

【0041】特に、偏肉が少なく外観の良い2次成形品を得るには、VSP比を0.9〜1.7にするのが好ましく、より好ましくは1.01〜1.5にするのが良く、より好ましくは1.05〜1.5である。また、本発明の低温高速成形性多層シートにおいて、a層を構成する熱可塑性樹脂(A)の引張弾性率(射出成形機により、JISK-6871に準拠し、試験片を作成し、JISK-6871に準拠し2%弾性率を測定)は、50〜300Kg/mm<sup>2</sup>である必要がある。引張弾性率が50Kg/mm<sup>2</sup>未満の場合、シート及び2次成形品の剛性が低すぎ、この結果、肉厚のシート、成形品にする必要が有り好ましくない。また、300Kg/mm<sup>2</sup>を越えた場合、2次成形品において成形品の柔軟性がなく、傷つきやすいものとなり好ましくない。

【0042】また、これら特性をバランスさせるには、引張弾性率が70〜280Kg/mm<sup>2</sup>にするのが好ましく、より好ましくは80〜270、更に好ましくは100〜270Kg/mm<sup>2</sup>にするのが良い。また、a層の引張弾性率は隣接するb層より高い方がシート2次成形品の剛性を保つ上から好ましい。

【0043】本発明において、シート全層の熱収縮応力(ORS、ASTM D-1504に準拠して測定した各温度におけるビーク力値の最高値、熱線としてシリコンオイルを用いる)は、本発明の目的である低温高速成形、深絞り成形性を付与するためには2Kg/cm<sup>2</sup>以下であることが必要である。また、広範囲の条件および方法で安定した成形を行うには、ORSは1.7Kg/cm<sup>2</sup>以下にするのが好ましく、より好ましくは1.6Kg/cm<sup>2</sup>以下、更に好ましくは0.01〜1.5Kg/cm<sup>2</sup>である。

【0044】上記ORS値は、成形前のシートで、上限値以下である時はもちろん、たとえ、成形前のシートで上記値を越えていたとしても、シート成形時の条件で加熱され、成形される直前での加熱により配向緩和したシートのORS値が、上記範囲内にあるシートも本発明の範囲内とする。その理由は、本発明の主目的とする深絞り性、低温高速成形性に影響を与えるORS値は、成形前のシートでの値ではなく、成形直前の加熱により緩和した後の値だからである。上述の成形される直前のシートのORS値は、成形品のフランジ部や、成形後の加熱されたスケルトンから求める。また、成形機で成形時と同一条件で単に加熱のみを行った後、冷却したシートより求めてもよい。又、シートの少なくとも1方向が上記の値である事が必要である。

【0045】本発明の低温高速成形性多層シートは、熱可塑性樹脂(A)よりなる少なくとも1表層と、隣接する熱可塑性樹脂(B)よりなる多層の他、その他の層

として、例えばエチレン酢酸ビニル系共重合体、各種エラストマー等を主体とする各層間の接着を目的とした公知の接着樹脂層、エチレン・ビニルアルコール樹脂、ポリ塩化ビニデンなどを主体とするバリア樹脂層、回収樹脂層、上述の熱可塑性樹脂より選ばれる第3、またはそれ以上の付加層を任意に加えても良い。

【0046】なお、本発明でいう「少なくとも1つの表層と隣接する他層」の隣接とは、少なくとも1つの表層(a層)と隣の層を示すものであるが、必要によっては、少なくとも1つの表層(a層)の隣に公知の接着を主目的とする接着樹脂層が全層に対し10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下存在しても良く、この場合は、接着樹脂層を介して隣り合う層を隣接する他層(b層)とする。

【0047】本発明の低温高速成形性他層シートの層構成を例示すると、熱可塑性樹脂(A)よりなる少なくとも1つの表層をA、熱可塑性樹脂(B)よりなる隣接する他層をB、必要によって加える接着層をG、回収樹脂層をR、その他付加層をCとすると、A/B、A/B/A、A/B/G/B、A/(B+R)/A、A/B/C、A/B/R/A、A/B/A/B、A/B/A/B/A、A/B/R/C/B、A/B/R/B/A、A/G/B/G/A、A/B/C/B/A、A/B/R/C/R/B/A、A/B/A/R/A/B/Aなどが挙げられる。これらに限定されるものではなく、本発明の特性を損なわない範囲内で任意に構成して良いが、熱可塑性樹脂(A)よりなる少なくとも1つの表層(a層)の厚み比率(3層以上のシートで、表裏両表層が熱可塑性樹脂(A)で構成される場合はその合計厚みとする)が全層に対して2〜50%であることが重要である。

【0048】a層厚みが2%未満の場合、表層の効果(成形性改良、耐油性、耐熱性、耐性等付与)が得られず、また50%を超えた場合は、表層による改質効果の向上がみられないばかりか、成形性の悪化、特に高速成形性の悪化を招き好ましくない。成形性を高度に要求する場合は、a層厚みを4〜40%にするのが好ましく、より好ましくは、10〜35%にするのが良い。また、3層以上のシートにおいて、回収樹脂が上述の熱可塑性樹脂(B)の条件を満たす場合、該回収樹脂層をb層としても良い。

【0049】これらのうち、特に好ましい層構成は、3層シートにおいて表裏両表層が熱可塑性樹脂(A)からなり、内層が熱可塑性樹脂(B)または該樹脂とシートの回収樹脂とのブレンド物よりなるものや、5層シートにおいて、表裏両表層が熱可塑性樹脂(A)中心層がシートの回収樹脂、これらに挟まれた層が熱可塑性樹脂(B)よりなるものである。また、用途や要求性能によっても、表裏各表層が異種樹脂よりなる2層シートが好ましい場合もある。

【0050】本発明の低温高速成形性多層シートの製法

には特に制限がなく、従来の多層シートの製造方法において、一般に行われている方法、例えば共押出により多層シートを溶融押出してキャストイングした多層シートを作成する方法、シートを溶融押出して、高温状態にあるうちに他のシートと張り合わせ多層シートを作成する方法、または上述の熱可塑性樹脂(A)、(B)それぞれよりなる単層シートを熱又は接着剤を介してラミネートする方法などを採用することができる。

【0051】また、本発明において通常シートの延伸は行われないが、必要によっては、上述したORSの範囲内になるよう公知の方法で延伸したシートでも構わない。また、高温でいわれる流動配向をかけたものでも良い。この場合、一般にドロー比は1.05〜4.0、好ましくは1.1〜3.0、より好ましくは1.5〜2.5、更に好ましくは2.0〜2.0である。ドロー比とは、ダイのスリットクリアランスをシート厚みで割った値である。

【0052】また、本発明の低温高速成形性多層シートの全体厚みは、特に制限はないが、食品包装容器等の成形用には、一般に0.05〜2.0mmが好ましく、より好ましくは、0.09〜1.5mm、更に好ましくは、0.1〜0.8mmの範囲である。

【0053】また、本発明の低温高速成形性多層シートは、ポリスチレン系延伸シート等で行われている公知の表面処理(例えば、防曇処理や離型処理、帯電防止処理、コロナ処理等)の一種または2種以上の組み合わせをシートの両面または片面に行っても良い。食品包装容器成形シート用においてはこれら表面処理がなされた方が好ましい場合が多い。

【0054】1例を挙げれば、離型処理剤として各種のシリコーン(オイル状、エマルジョン状、ラテックス状のものを含める)、防曇処理剤として公知の防曇剤、例えば酸脂肪族とのグリセリン系エステル、ソルビタン系エステル、ショ糖系エステル、ポリオキシエチレン系エステル等、アルキル・アルキロールアミン、アルキル・アルキロールアミド等がある。また、本発明の低温高速成形性多層シートよりなる成形容器は、該シートを公知の方法で成形することにより得られる。成形方法には特に制限はなく、例えば熱板接触加熱、または輻射加熱等の手段で加熱したシートを真空成形、圧空成形、プラグアシスト成形、折り曲げ成形またはこれらの組み合わせ等、一般に行われている方法で行えば良い。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

【0056】評価方法は以下の通りである。

① 表層樹脂の引張弾性率：射出成形機により、JISK-K-6871に準拠し、試験片を作成し、JISK-6871に準拠して2%弾性率を測定(単位：kg/m<sup>2</sup>)。



## ② 剛性:

【0057】開口径80φmm、底面部径70φmm、深さ28φmmのカップ型容器を熱板圧空成形機で成形し(加熱時間2秒、成形圧力2kg/cm<sup>2</sup>、コーナ部のRが3.0±0.5φmmになるよう成形温度を調整)、ランダムに選出した5個の成形品を圧縮速度5mm/分で55mm圧縮した時の抵抗力を測定し、その平均(kg)より以下の基準で評価した(厚み0.25mmのシートで測定をした)。

◎: 抵抗力が2kg以上

○: 抵抗力が1.5kg以上2kg未満・・・合格レベル

△: 抵抗力が1kg以上、1.5kg未満

×: 抵抗力が1kg未満

【0058】③ ピカット軟化点: ASTM D-1525に準拠し測定(荷重1kg、昇温速度2℃/分)、組成物は溶融、混練したのち測定した。

## ④ 成形性:

④-I: 熱板加熱式圧空成形性: テストシートを熱板加熱式圧空成形機を用い、以下の条件、金型で成形テストを行い、評価を行った。

【0059】④-I-1: 成形温度範囲(0.25mmのシートで評価)

成形機の熱板温度シートを形成する各層の樹脂または組成物中の最高VSP樹脂のVSP+20〜+50℃、加熱時間2.5秒、成形時間1.8秒、成形圧力4.0kg/cm<sup>2</sup>の条件で、120×85mm角、深さ25mmの容器を成形した。

【0060】20ショット分の成形品を目視により検品し、5%以上の成形品の表面が過剰加熱により不良(熱板の転写、汚れ等)となった温度をA℃、逆に加熱不足により5%以上の成形品に型再現性不良が発生しはじめた温度をB℃とし、(A-B)℃より成形温度範囲を求め、以下の基準で評価した。成形温度範囲が広いほど、低速成形が可能なのが一般的である。

◎: 25℃以上

○: 15℃以上、25℃未満・・・合格レベル

△: 10℃以上、15℃未満

×: 10℃未満

【0061】④-I-2: 高速成形性(0.25mmのシートで評価)

成形機の熱板温度を、シートを形成する各層の樹脂または組成物中の最高VSP樹脂のVSP+30℃(過剰加熱により不良が発生する場合は、上記成形温度範囲で評価したA℃とする)とし、加熱時間を0.4〜5秒、成形時間2.2秒、成形圧力4.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で、105×105mm角、深さ30mmの本体と、深さ20mmの蓋よりなる、フレンジ部全面に嵌合部を持つフードバックを成形した。

【0062】20ショット分の成形品を目視により検品し、加熱不足により5%以上の成形品に型再現性不良、嵌合不良が発生しはじめた加熱時間を成形時間の下限とし、高速成形性の目安とした。加熱時間が短いほど高速成形性に優れる。

【0063】④-I-3: 深絞り成形性(0.40mmのシートで評価)

成形機の熱板温度を、上記成形温度範囲で評価したA℃〜5℃とし、加熱時間3.5秒、成形時間2.0秒、成形圧力5.0kg/cm<sup>2</sup>の条件で開口径100φmm、深さ40〜100mmの円柱カップを成形した。割れ、白化、破り等が発生せず、活20ショット分の成形品の中からランダムに取り出した5個の成形品の最低厚みと成形前のシート厚みとの比の平均が0.1以上の成形品を与える最大絞り深さより以下の基準で評価した。

【0064】◎: 最大絞り深さが75mm以上

○: 最大絞り深さが60mm以上75mm未満・・・合格レベル

△: 最大絞り深さが50mm以上60mm未満

×: 最大死後利付化さが50mm未満

【0065】④-II: 輻射加熱式真空成形性

テストシートをプラグアシスト付き輻射加熱式真空成形機を用い、以下の条件、金型で成形テストを行い評価した。

【0066】④-II-I: 高速成形性(0.25mmのシートで評価)

成形機のヒーター温度をシートを形成する各層の樹脂または組成物中の最高VSP樹脂のVSP+150℃に設定し、加熱時間を2〜14秒、真空圧700mmHgとし、150×100mm角、深さ45mmの容器を成形した。20ショット分の成形容器の中からランダムに5個を取り出し、成形容器の厚み分布を測定し、成形品壁部の最も薄い部分が成形前シートの20%以上の厚みとなる成形品を与える加熱時間(秒)を高速成形性の尺度とした。

【0067】④-II-2: 深絞り成形性(0.4mmのシートで評価)

成形機のヒーター温度をシートを形成する各層の樹脂または組成物中の最高VSP樹脂のVSP+150℃に設定し、加熱時間を3〜8秒に設定(最速条件で成形)し、真空圧720mmHgとし、開口径が75φmm、底面部径が50φmm、深さ75mmのカップを成形した。カップ上部1/3部を除く成形品の厚み分布を測定し、その最低厚み部とシートの厚みとの比より以下の基準で評価した。

【0068】◎: 厚み比が15%以上

○: 厚み比が10%以上15%未満

△: 厚み比が5%以上10%未満

×: 厚み比が5%未満

また、使用した樹脂は以下の通りである。

【0069】○ GPPS：汎用ポリスチレン ( $M_w=25$ 万、 $VSP=106^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=230\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ SBA1：スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (アクリル酸ブチル15重量%のランダム共重合体、 $VSP=77^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=210\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0070】○ SBA2：スチレン-アクリル酸ブチル共重合体 (アクリル酸ブチル10重量%、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体ブロックとスチレンブロックよりなり、スチレンブロックの1部にn-ドデシルメルカプタン由来の $C_{12}$ アルキル成分を0.03重量%含む共重合体、 $VSP=90^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=215\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ SBA3：スチレン-メタアクリル酸メチル-アクリル酸ブチル-グラフトゴム共重合体 (スチレン45重量%、メタアクリル酸メチル32重量%、アクリル酸ブチル11重量%、グラフトゴム12重量%、 $VSP=81^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=125\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0071】○ SBBC：スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (ブタジエン27重量%のS-B-S型ブロック共重合体、 $VSP=86^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=110\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ SIBC：スチレン-イソブレンブロック共重合体 (イソブレン30重量%のS-I-S-I型ブロック共重合体、 $VSP=81^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=100\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0072】○ HIPS：耐衝撃性ポリスチレン (ブタジエン8重量%のグラフト共重合体、 $VSP=103^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=160\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ 水添SBBC：スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (ブタジエン55重量%)のブタジエン由来の2重結合を水素添加したもの。

【0073】○ TPS：スチレン系エラストマー (スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ブタジエン65重量%のS-B-S型ブロック共重合体)。

○ AS：スチレン-アクリロニトリル共重合体 (アクリロニトリル25重量%、 $VSP=108^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=215\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0074】○ MS：スチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (メタクリル酸メチル30重量%、 $VSP=107^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=200\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ SMAA：スチレン-メタクリル酸共重合体 (メタクリル酸9重量%、 $VSP=127^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=225\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0075】○ PMMA：ポリメタクリル酸メチル ( $VSP=108^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=230\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ ASMAA：メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸- (メタクリル酸 (メチル) 分子内縮合化合物) (組成比は順に85:8:2:5重量

%、 $VSP=135^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=250\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0076】○ アクリルゴム：3層よりなるマープル状の平均粒径0.15 $\mu\text{m}$ の樹脂、最内層がPMMA、中心層がSBA (BA:80重量%)、最外層がPMM A。

○ PC：ポリカーボネート (ビフェノールAよりなるストレートポリマー、 $VSP=152^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=170\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0077】○ PET：酸成分としてテレフタル酸、グリコール成分として、エチレングリコール:70モル%、1,4-シクロヘキサジエンタノール:30モル%の割合で用い、縮重合した共重合ポリエステル ( $VSP=82^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=160\text{ kg}/\text{mm}^2$ 、触点=DS法で観察されない)。

○ PPE：ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル (ポリスチレン) 12重量%でモデファイした特開平2-276823号公報に示されたもの、 $VSP=212^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=225\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0078】○ PP：ポリプロピレン共重合体 (エチレン8重量%含むランダム共重合体に脂肪酸塩と炭化水素樹脂を13重量%モデファイしたもの、 $VSP=152^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=90\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

○ 変成PP：ポリスチレングラフトポリプロピレン共重合体 (スチレン34重量%のグラフト共重合体、 $VSP=112^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 $=115\text{ kg}/\text{mm}^2$ )。

【0079】○ EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル20重量%)。

○ テルペン系樹脂：ヤスハラケミカル社の商品名「クリアロンM-115」。

○ 変性SBBC：スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (スチレン35重量%)のブタジエン由来の2重結合を水添した樹脂を3重量%の無水マレイン酸で変性したもの。

【0080】(実施例1、比較例1) スクリュー径が50 $\phi\text{mm}$  (内層) 及び30 $\phi\text{mm}$  (表層) の共押出機に3層T-ダイを取り付け、それぞれの押出機に表1に示す各層樹脂を供給した。なお、供給する樹脂が2種以上の混合物の場合は、表1に示す割合でドライブレンド後、スクリュー径が30 $\phi\text{mm}$ のバント式2軸押出機により溶融混練し得たペレットを用いた。T-ダイ (スリットクリアランス:2mm) より押出された樹脂をキャスティングロールで急冷し、0.25mmと0.4mmの3層シートを巻き取った。また、比較例1の単層シートは、65mm押出機に単層T-ダイを取り付け、同様に成膜した。このシートの剛性、成形性の評価結果を表1~3に示す。

【0081】

【表1】

		実施例 1 (その1)				
実験 No.		1	2	3	4	5
表層樹脂 (重量%)		GPPS(60) SBBC(40)	AS	AS	PPE(30) HIPS(70)	PC
内層樹脂 (重量%)		SBA2(55) SBBC(45)	SBA3	SBA2(70) SBBC(25) PA系(5)	GPPS(60) SBBC(40)	GPPS(70) SBBC(30)
層構成比		10/80/10	5/90/5	15/70/15	10/8/10	10/80/10
VSP比 表層/内層		1.13	1.33	1.23	1.38	1.43
表層樹脂の引張弾性率 ( $\text{kg/mm}^2$ )		180	215	215	180	170
剛 性 ( $\text{kg}$ )		◎	◎	◎	◎	◎
圧熱 空板 成加 成形 熱 性式	成形温度範囲	◎	◎	◎	◎	◎
	高速成形性	1.6	1.2	1.6	1.2	1.6
	深絞り成形性	◎	◎	◎	◎	○
真鍮 空射 成加 成形 熱 性式	高速成形性	3.5	3.0	3.5	3.0	3.0
	深絞り成形性	◎	◎	◎	◎	○

[0082]

【表2】

		実施例 1 (その2)			
実験 No.		6	7	8	9
表層樹脂 (重量%)		PPMA (80) マカハ (20)	SHMA (90) 水添SBC (10)	MS	PET
内層樹脂 (重量%)		MS (95) 変性SBC (5)	SBA2 (30) SBC (70)	GFPS (50) STBC (50)	SBA2 (40) SBC (60)
層構成比		10/80/10	5/90/5	2/96/2	10/80/10
VSP比 表層/内層		1.06	1.34	1.14	0.93
表層樹脂の引張弾性率 ( $\text{kg}/\text{m.m}^2$ )		190	220	200	160
剛性 (kg)		◎	◎	◎	◎
圧熱 空板	成形温度範囲	○	◎	○	○
成加	高速成形性	2.0	2.0	2.0	2.0
熱	深絞り成形性	◎	○	○	○
性式					
重熱 空射	高速成形性	4.0	3.5	4.0	4.5
成加	深絞り成形性	◎	○	◎	○
熱					
性式					

[0083]

[表3]

		比較例 1			
実験 No.		10	11	12	13
表層樹脂 (a層) (重量%)	GPPS (70) SBC (30)	GPPS (60) SBC (40)	PPE (90) GPPS (20)	HIPS	
内層樹脂 (b層) (重量%)	Pc	SBA2 (55) SBC (45)	SBA1 (50) SBC (50)	—	
層構成比	10/80/10	30/40/30	10/80/10	—	
VSP比 表層/内層	0.70	1.13	2.43	—	
表層樹脂の引張弾性率 ( $\text{kg/mm}^2$ )	190	180	225	—	
剛性 ( $\text{kg}$ )	⊙	⊙	⊙	⊙	
圧熱 空板	成形温度範囲	×	△	成形不可	△
成形 加熱	高速成形性	—	2.5	—	2.5
成形 熱式	深絞り成形性	—	△	—	△
真鍮 空射	高速成形性	>7.0	5.5	成形不可	6.0
成形 熱式	深絞り成形性	×	△	—	△

【0084】表1～2は、3層シートでの実施例である。表1～2より、本発明の低温高速成形性多層シートには種々の熱可塑性樹脂が使用可能であることが分かる。このシートのORSは、縦方向が、0.7～1.5  $\text{kg/cm}^2$ 、横方向が0  $\text{kg/cm}^2$ と本発明の範囲内のもので、いずれも良好な成形性である。また、いずれのシートもASTM D-1003に準拠して測定したHAZEは、10%以下と透明性が良いものであった（特に実験番号1、2、3、5、8、9のシートは、HAZE 2%以下と透明性に優れる）。また、実験No. 2、3、5、8、9のシート成形品は、市販のポリ塩化ビニル製ラップで容易にラッピングでき、またこれらシートは特に耐油性に優れるため、40℃の恒温層内に10日間放置してもラップに含まれる可塑剤に侵され劣化（クラックの発生、白化、強度の低下など）することもなかった。

【0085】表3は、比較例で、実験No. 10及び12は、VSP比が本発明の範囲を外れたものである。実験No. 10のシートは、表層（a層）樹脂のVSPが内層（b層）より低すぎるため、熱板加熱式真空成形法で成形した場合、a層表面が荒れて良好な成形品が得られず、また表面の荒れを押さえるため、低温で成形した場合は、白化、破れ等により良好な成形品は得られない。また輻射加熱式真空成形法で成形した場合は、長時

間の加熱が必要でまた深絞り成形性に劣るものである。実験No. 12のシートは、a層、b層のVSP比が大きすぎる例で、この場合、成形機での加熱時にb層樹脂の粘度が低くなりすぎ、いずれの成形方法においても良好な成形品を得ることはできなかった。実験No. 11のシートは、a層が厚すぎる例で、この場合、深絞り成形性が低下し、また成形の為に長い加熱が必要となる。また、実験No. 13のごとく単層シートの場合も同様の結果である。これらより、本発明の効果を発揮するには、各層のVSP比、a層の厚み比率が重要なことがわかる。

【0086】（実施例2）表4に示す各層樹脂を実施例1と同様に押出機に供給し、T-ダイより押出した、押出された樹脂を冷却後、加熱ロールにより再加熱（ロール温度：実験No. 14、15は105℃、実験No. 16は123℃、実験No. 17は126℃）、ロールの速比により縦方向に1.4倍延伸後、テンター（テンター温度：実験No. 14、15は、118℃、実験No. 16は134℃、実験No. 17は136℃）で横方向に1.8倍延伸した。これらシートのORSは、順に3.1/3.2、1.8/2.0、2.2/2.4、2.6/2.8（縦/横、単位 $\text{kg/cm}^2$ ）であった。これらシート各成形条件で加熱した後のシートのORSは、順に1.4～1.9、0.8～1.4、1.

0~1.6、1.2~1.7 (成形条件により異なる)  
であった。このシートの剛性、成形性の評価結果を表4  
に示す。

【0087】(比較例2)延伸倍率を縦2.5倍、横  
3.3倍とした他は実施例2と同様に成膜した。これら  
シートのORSは、5~6 kg/cm<sup>2</sup>で、また各成形\*

\*条件で加熱した後のシートのORSは、2.7~4.1  
kg/cm<sup>2</sup>であった。このシートの剛性、成形性の評  
価結果を表5に示す。

【0088】

【表4】

		実 施 例 2			
実 験 No.		14	15	16	17
表 層 樹 脂 (a層)	(重量%)	SBA2	SBA2(80) SBC(20)	GPPS	PS
内 層 樹 脂 (b層)	(重量%)	SBA2(70) SBC(30)	SBA1(90) SBC(10)	SBA2(90) SBC(10)	SBA2(85) SBC(15)
層 構 成 比		10/90/10	10/80/10	10/80/10	10/80/10
VSP比 表層/内層		1.01	1.13	1.19	1.20
表層樹脂の引張強性率 (kg/mm <sup>2</sup> )		215	180	230	200
剛 性 (kg)		◎	◎	◎	◎
圧熱 空板 成加 成形 性式	成形温度範囲	○	◎	◎	◎
	高速成形性	1.6	1.2	1.6	2.0
	深絞り成形性	○	◎	◎	○
真鍮 空射 成加 成形 性式	高速成形性	4.0	3.0	3.5	4.0
	深絞り成形性	○	◎	○	○

実 験 No.	比 較 例 2			
	18	19	20	21
表 層 樹 脂 (a層) (重量%)	GPPS	GPPS	GPPS	GPPS(90) SBBC(10)
内 層 樹 脂 (b層) (重量%)	SBAC(90) SBBC(10)	GPPS(90) SBBC(10)	—	—
層 構 成 比	10/90/10	10/90/10	単層	単層
VSP比 表層/内層	1.19	1.03	—	—
表層樹脂の引張強度率 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	230	230	—	—
剛 性 ( $\text{kg}$ )	◎	◎	◎	◎
圧熱 成形 板 成加 熱 性式	成形温度範囲	○	○	×
	高速成形性	2.0	2.5	4.0
	深絞り成形性	△	△	×
真 空 射 成加 熱 性式	高速成形性	6.0	良好な成形品が得られない	
	深絞り成形性	×	—	—

【0080】表4の実験No. 14～17は本発明の実施例で、いずれも良好な成形性である。特に、実験No. 14、16、17のシートは成形前のORSが $2\text{ kg}/\text{cm}^2$ を越えるが、成形機で加熱されることにより $2\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下となる例である。このような場合でも成形性は良好であり、若干の延伸によりシートの強度が向上し、補強に加えるSBBCの量を少なくすることが可能で、成形品の剛性アップをはかれる（例えば、実験No. 1の成形品の剛性は $2.2\text{ kg}$ に対し、実験No. 16のそれは $2.8\text{ kg}$ である）。一方、表5の実験No. 18～21は、成形機で加熱された後もシート

のORSが $2\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上のシートの例で、深絞り成形性や、輻射加熱式真空成形性が劣ることが分かる。

【0091】（実施例3）スクリュウ径が、 $50\phi\text{ mm}$ （中心層）、 $40\phi\text{ mm}$ （中間層）、 $40\phi\text{ mm}$ （表層）の共押出機に5層ターダイを取り付け、それぞれの押出機に表4に示す各層樹脂を供給した他は実施例1と同様に成膜した。ORSは、いずれも縦が0.6～1.7、横が0～0.3（ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）であった。このシートの剛性、成形性の評価結果を表6～8に示す。

【0092】

【表6】

実 験 No.		実 施 例 3 (その1)		
		22	23	24
表 層 樹 脂 (a層)	(重量%)	GPFS (60) SBBC (40)	PPE (30) BIPS (70)	PPE (20) 炭性PP (80)
中間層 樹 脂	(重量%)	SBA2 (70) <sup>*)</sup> SBBC (30)	HIPS <sup>*)</sup>	GPFS (60) <sup>*)</sup> SIBC (40)
中 心 層 樹 脂	(重量%)	回収樹脂	PPE (30) BIPS (70)	SIBC
層 構 成 比		10/30/20/30/10	10/35/10/35/10	7/33/20/33/7
VSP比	a 層 / b 層	1.10	1.32	1.43
表層樹脂の引張弾性率 (k g / mm <sup>2</sup> )		180	180	120
剛 性	(kg)	◎	◎	○
圧熱 空板 成形	成形温度範囲	○	◎	◎
高速成形性	高速成形性	1.6	1.2	1.2
深絞り成形性	深絞り成形性	◎	◎	◎
真鍮 空射 成形	高速成形性	3.5	3.0	3.0
深絞り成形性	深絞り成形性	◎	◎	◎

\*) マークで示したのがb層である。



		実施例 3 (その2)		
実験 No.		25	26	27
表層樹脂 (a層)	(重量%)	ASHAA (80) PPGMA (20)	PP	PC
中間層樹脂	(重量%)	PPHA *	EVA	TPS
中心層樹脂	(重量%)	回收樹脂	GPPS (40) SBBC (60)	GPPS (75) * SBBC (25)
層構成比		17/28/10/28/17	10/3/74/3/10	15/5/60/5/15
VSP比 a層/b層		1.23	1.60	1.50
表層樹脂の引張弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )		225	90	170
剛性 (kg)		◎	○	◎
正熱 空板 成形	成形温度範囲	◎	◎	◎
成形 熱 性式	高速成形性	1.6	2.0	1.6
	深絞り成形性	○	○	○
真鍮 空射 成形	高速成形性	4.0	3.5	3.5
熱 性式	深絞り成形性	○	○	○

\*）マークで示したのがb層である。



【発明の効果】本発明の低温高速多層シートは、剛性に優れ、圧空成形、真空成形などによる2次成形品での高速成形性を付与し、深絞り性を改良したものである。更に、シート成膜時、2次成形時等に発生するスクラップ\*

\*の再利用も可能で環境に優しく、例えば食品包装容器、その他の物品包装容器を成形用するシートとして広く使用でき、その工業的価値は大きい。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年3月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】また、ポリフェニレンエーテル系樹脂（PE）とは、1、4-フェニレンエーテルの繰り返し構造を主骨格として持つ樹脂を言い、具体例としては、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジエチル-1，4-フェニレン）エーテル等公知の樹脂が挙げられ、特に好ましくは、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテルを主体構造とするPEである。また、例えば、2-（ジアルキルアミノメチル）-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-（N-アルキル-N-フェニルアミノメチル-6-メチルフェニレンエーテル）ユニットなど公知の他のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでも構わないし、2，3，6-トリメチルフェニル等の3置換フェニルを一部に含有する共重合体でも良い。更に分子末端を変性し、安定化処方を加えた方が好ましい場合もある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】この安定化処方には、例えば、特開平1-172451号公報、特開平2-76823号公報等に記載されている方法が挙げられる。その他、上記骨格を主骨格とする公知の安定化処方を加えたPEでも良い。これは1種用いてもよいし2種以上をブレンドしても良い。これらPEは上述のステレン系重合体や、ステレン変性ポリプロピレン等とブレンドして用いられるのが一般的であり、また流動性、成形性を改良する観点から好ましい。また、ブレンドによって、任意の耐熱性を持たせられる利点もある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】これらは混合して用いても良く、添加量は、a、b各層を構成する樹脂に対して、前者の改質材は、好ましくは50重量%未満、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。後者の添加剤は、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】これらのうち、a相を構成する樹脂として好ましいものは、

1. 成形性を付与する観点からは、ステレン系樹脂及びその組成物。
2. 耐油性を付与する観点からは、ステレン-アクリロニトリル系共重合体、ステレン-（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン等及びその組成物。
3. 耐熱性を付与する観点からは、ステレン系-（メタ）アクリル酸系共重合体、ステレン系-無水マレイン酸共重合体等の耐熱性ステレン系樹脂、PE系樹脂及びそのポリステレン、その他の樹脂との組成物、（メタ）アクリル酸エステル系-（メタ）アクリル酸-（ステレン系）共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系-無水マレイン酸等の耐熱性アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリプロピレン等及びその組成物。
4. 高弾性率を付与する観点からは、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、PE系樹脂等及びその組成物。などである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】また、b層を構成する樹脂として好ましいものは、成形性を付与する観点からは、ステレン系樹脂やその組成物や、ステレン系単量体を含むアクリル系樹脂等である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】また、本発明の低温高速成形性多層シートは、ポリスチレン系延伸シート等で行われている公知の表面処理（例えば、防曇処理や離型処理、帯電防止処理、コロナ処理等の1種または2種以上の組み合わせ）をシートの両面または片面に行っても良い。食品包装用容器成形シート用においてはこれら表面処理がなされた方が好ましい場合が多い。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】④-I-2：高速成形性（0.25mmのシートで評価）

成形機の熱板温度を、シートを形成する各層の樹脂または組成物中の最高VSP樹脂のVSP+30℃（過剰加熱により不良が発生する場合は、上記成形温度範囲で評価したA℃とする）とし、加熱時間を0.4～5秒、成形時間2.2秒、成形圧力4.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で、1.05×105mm角、深さ30mmの本体と、深さ20mmの蓋よりなる、フレンジ部全面に嵌合部を持つフードバックを成形した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】④-I-3：深絞り成形性（0.40mmのシートで評価）

成形機の熱板温度を、上記成形温度範囲で評価したA℃-5℃とし、加熱時間3.5秒、成形時間2.0秒、成形圧力5.0kg/cm<sup>2</sup>の条件で開口径100φmm、深さ40～100mmの円柱カップを成形した。割れ、白化、破れ等が発生せず、且つ20ショット分の成形品の中からランダムに取り出した5個の成形品の最低厚みと成形前のシート厚みとの比の平均が0.1以上の成形品を与える最大絞り深さより以下の基準で評価した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】④-II-I：高速成形性（0.25mmのシートで評価）

成形機のヒーター温度をシートを形成する各層の樹脂又

は組成物中の最高VSP樹脂のVSP+150℃に設定し、加熱時間を2～14秒、真空圧700mmHgとし、150×100mm角、深さ45mmの容器を成形した。20ショット分の成形容器の中からランダムに5個を取り出し、成形容器の厚み分布を測定し、成形品壁部の最も薄い部分が成形前シートの20%以上の厚みとなる成形品を与える最短加熱時間（秒）を高速成形性の尺度とした。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】○アクリルゴム：3層よりなるマープル状の平均粒径0.15μmの樹脂、最内層がPMMA、中間層がSBA（BA：80重量%）、最外層がPMMMA。

○PC：ポリカーボネート（ビフェノールAよりなるストレートポリマー、VSP=152℃、引張弾性率=170kg/mm<sup>2</sup>）。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】○PET：酸成分としてテレフタル酸、グリコール成分として、エチレングリコール：70モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール：30モル%の割合で用い、縮重合した共重合ポリエステル（VSP=82℃、引張弾性率=160kg/mm<sup>2</sup>、融点=DSC法で観察されない）。

○PPE：ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル（特開平2-276823号公報に示された方法により、ポリスチレン12重量%でモデファイしたもの、VSP=212℃、引張弾性率=225kg/mm<sup>2</sup>）。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正内容】

【0079】○EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル20重量%）。

○テルペン系樹脂：ヤスハラケミカル社の商品名「クリアロンM-115」。

○変性SBB：スチレン-ブタジエンブロック共重合体（スチレン35重量%）のブタジエン由来の2重結合を水添した樹脂を3重量%の無水マレイン酸で変性したもの。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0081  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

\* 【0081】  
 【表1】

\*

実施例 1 (その1)					
実験 No.	1	2	3	4	5
表層樹脂 (重量%)	GPS(30) SBBC(40)	AS	AS	FPE(30) HIPS(70)	PC
内層樹脂 (重量%)	SBAC(55) SBBC(45)	SBAC	SBAC(70) SBBC(25) VA系(5)	GPS(50) SBBC(40)	GPS(70) SBBC(30)
層構成比	10/80/10	5/90/5	15/70/15	10/80/10	10/80/10
VSP比 表層/内層	1.13	1.33	1.23	1.98	1.43
表層樹脂の引伸率 (kg/mm <sup>2</sup> )	180	215	215	180	170
剛性 (kg)	◎	◎	◎	◎	◎
圧熱 空板 成形 無熱 性式	成形温度範囲	◎	◎	◎	◎
	高速成形性	1.6	1.2	1.6	1.2
	深絞り成形性	◎	◎	◎	○
真層 空板 成形 無熱 性式	高速成形性	3.5	3.0	3.5	3.0
	深絞り成形性	◎	◎	◎	○

【手続補正14】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0095  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0095】なお、実験No. 22、25の中心層を構成する回収樹脂とは、それぞれa層、b層よりなる3層シートを実施例1の方法で成膜後、粉碎、押出機を通してペレット化したものを再利用したものである。表6～8は5層シートの場合であり、実験No. 22～25は中間樹脂層がb層に対応している。また実験No. 26～29はa層(表層)とb層(中心層)の間に接着層が含まれる例である。いずれの場合も良好な成形性を示しており、また実験No. 22～28のシートは良好な透明性(HAZE10%以下、特に実験No. 22、25、27はHAZE2%以下と優れた透明性である)を示している。また、実験No. 29のシートは不透明であるが、真珠光沢を示すものである。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0096  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0096】(実施例4) 実施例1～3の実験No.

1、2、16、22のシート表面をコロナ処理した後、特公昭63-62538号公報に記載された方法で、シユガーエステル、ポリビニルアルコール、シリコンエマルジョン3成分の1:1:2混合物の4%水溶液をシート両面に各々0.3g/m<sup>2</sup>塗布した。このシートを熱板加熱式圧空成形機で高速成形性を評価した型に成形した後、約60℃のご飯を詰め30分観察したが、成形容器に水滴による曇りは発生しなかった。また、同様の表面処理を施した実験番号4、5、24のシートに冷凍されたコロッケを入れ、電子レンジで5分間加熱したが、成形容器に曇りは生じず、また成形品の変形もなかった。

【手続補正16】  
 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0097

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0097】（実施例5）スクリュウ径が50φmm（b層）、30φmm（a層）、30φmmの共押出機に3層T-ダイを取り付け、a層用30φmm押出機にASMAAとアクリルゴム8：2の混合組成物（事前に溶解混練したもの）を、50φmm押出機にSBA-2とSBB Cの55：45の混合物（事前に溶解混練した

もの）を、もう1台の30φmm押出機に接着層としてEVAを供給し、a層／接着層／b層厚み比が28／2／70の0.08mmのシートを実施例1と同様に成膜した。このシートを公知の方法で低発泡ポリスチレンシートの両側に熱ラミネートした後、（ラミネート面は、SBA+SBB C混合物層）どんぶりを成形した。該どんぶりにラーメンとスープ、ラー油、水を入れラッピングした後電子レンジで3分間加熱したが成形品に変形は生じなかった。